

NOVEL EPOXY POLYACRYLATE COMPOSITION

Patent number: JP60221417
Publication date: 1985-11-06
Inventor: NAWATA KAZUMITSU; YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU KK
Classification:
- international: **C08G59/17; C09D11/10; C08G59/00; C09D11/10;**
(IPC1-7): C08G59/17; C09D3/58; C09D11/10
- european:
Application number: JP19840076625 19840418
Priority number(s): JP19840076625 19840418

Report a data error here

Abstract of JP60221417

PURPOSE:To provide the titled novel composition composed of a reaction mixture of a specific epoxy compound and (meth)acrylic acid, curable by radiation, and giving a cured product having excellent hardness. **CONSTITUTION:**The objective composition is composed of a reaction mixture prepared by the reaction of (A) the compound of formula I (R1 is CH3; R2 is H or CH3) with (B) (meth)acrylic acid at a molar ratio of preferably 1:(0.9-1.1) in the presence of 1-5wt% catalyst such as triethylamine, optionally in an organic solvent such as methyl ethyle ketone, preferably at 70-100 deg.C. The compound of formula I can be prepared by reacting epichlorohydrin with the compound of formula II.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-221417

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)11月6日
C 08 G 59/17 6958-4J
// C 09 D 3/58 6516-4J
11/10 108 7342-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 新規なエポキシポリアクリレート組成物

⑯ 特 願 昭59-76625

⑰ 出 願 昭59(1984)4月18日

⑱ 発 明 者 縄 田 一 允 小野田市大字東高泊173-4番地
⑲ 発 明 者 横 島 実 山口県厚狭郡山陽町大字郡2959番地
⑳ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

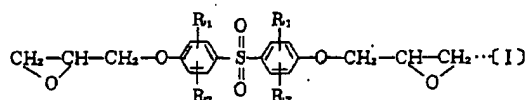
1. 発明の名称

新規なエポキシポリアクリレート組成物

2. 特許請求の範囲

下記(a)成分及び(b)成分の反応混合物よりなることを特徴とするエポキシポリアクリレート組成物。

(a) 次の一般式〔I〕で表わされる化合物



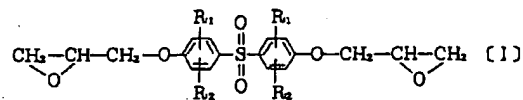
(式〔I〕中 R_1 は CH_3 ; R_2 は H 又は CH_3 を示す。)

(b) アクリル酸又はメタクリル酸

3. 発明の詳細な説明

現在、種々の市場において放射線硬化型の組成物が鋭意研究され、製品化されており、これら組成物に使用される各種のエポキシポリアクリレートが提供されている。しかし、現在市場

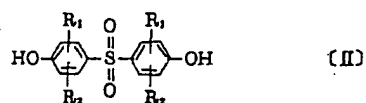
に提供されている各種のエポキシポリアクリレートは、各種用途への適応が十分とは言えないため、これら市場より新規なエポキシポリアクリレートの要望が強いのが現状である。そのため新規なエポキシポリアクリレートをこれら市場に提供することは、各種用途の進展のために非常に有用である。そこで、本発明者らは、下記的一般式〔I〕



(式〔I〕中、 R_1 は CH_3 ; R_2 は H 又は CH_3 を示す。)で表わされる化合物(a成分)とアクリル酸又はメタクリル酸(b成分)との反応混合物よりなる新規なエポキシポリアクリレート組成物を発明した。

この新規なエポキシポリアクリレート組成物は、前記一般式〔I〕を有する化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることによって製造する。本発明に用いる前記一般式〔I〕

で表わされる化合物は、エピクロルヒドリンと一般式(II)



(但し、式(II)中、 R_1 は CH_3 ； R_2 は H 又 CH_3 を示す。)

を有する化合物との反応によって得られるものである。

本発明の特に好ましい一般式(II)を有する化合物は、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホンである。またエポキシに対するアクリル酸又はメタクリル酸のモル比は0.5~2.0であるが好ましくは0.9~1.1である。反応は、触媒を使用し促進させることができる。この様な触媒は、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルステピン等の公知の触媒であり、その使用量は

反応液の重量に対して0.1~2.0%、好ましくは1~5%使用される。又、この反応条件下において不活性であり、しかも粘度低下剤としても作用する有機溶剤中において行うことができる。これらの有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、イソプロピルエーテル等のエーテル類等の多数の好適な溶剤がある。

多くの場合該反応は、処方物中に保持され、該放射線硬化し得る組成物の配合物として使用され、かつ該硬化される組成物中に組み入れられて来ることのできる反応性希釈剤中において行うことができる。このような反応性希釈剤の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、ラウリル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリ

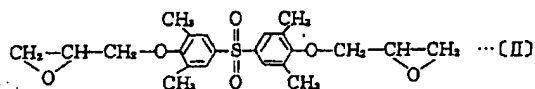
コールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ステレン、その他モノマー類等を挙げることができる。反応温度は60~120℃、好ましくは70~100℃である。反応時の重合防止のために重合防止剤を添加しておくことが好ましく、そのような重合防止剤には、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、α-ニトロソ-β-ナフトール、p-ベンゾキノン、ナフトキノンフェノテアジン、N-ニトロソフェニルアミン、銅塩等が挙げられる。その使用量は、通常反応混合物に対して0.01~1重量%である。このようにして合成した新規なエポキシポリアクリレート組成物は、インキ及びコーティング組成物のベースレジンとして、または他の単量体(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ステレン等)もしくは、重合体(ポリウレ

タンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート等)、顔料、充填剤及びその他の添加剤との混合物として使用することができる。それらは慣用の手段で塗布することができ、かつ放射線、熱的手段により硬化させることができる。放射線硬化はイオン化もしくは、電子線のような微粒子放射により、または、紫外線のような化学線放射により行うことができる。該組成物の硬化のため化学線を使用する場合には、光重合開始剤または、光増感剤を0.1~10重量%の濃度において該組成物に組み入れる。これらの化合物は一般的に当業者に公知でありその例としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-エチルアントラキノン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の多くの種類を挙げることができる。また、熱的手段によって硬化させる場合には、有機過酸化物等の

遊離基重合開始剤を使用することができる。以下、実施例、応用例によって本発明を詳細に説明する。例中、部とは重量部を示す。

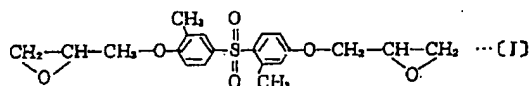
実施例 1.

攪拌機、温度調節装置、温度計、凝縮器を備えた1ℓ反応器に、下記構造を有する式〔II〕の化合物456.9部、



アクリル酸143.2部、ハイドロキノン0.6部、トリフェニルスチビン2.1部を仕込んだ。この混合液の温度は、9.0～9.5℃に保ちながら酸価（mg KOH/g）が1以下になるまで反応を行った。反応混合物として式〔II〕で示した化合物のアクリル酸エステル化組成物602.8部を得た。このものは下記の性状を有する。

色 相（ガードナー）	9
酸 価（mg KOH/g）	0.92
粘 度（80℃、poise）	430



アクリル酸144.7部、p-メトキシフェノール0.5部、トリフェニルスチビン4部、トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬㈱製、Kaya Rad TMPTA）400部を仕込んだ。この混合液の温度は8.5～9.0℃に保ちながら、酸価（mg KOH/g）が1以下になるまで反応を行った。反応混合物として式〔I〕で示した化合物のアクリル酸エステル組成物のトリメチロールプロパントリアクリレート希釈物1004.5部を得た。このものは、下記の性状を有する。

色 相（ガードナー）	9
酸 価（mg KOH/g）	0.27
粘 度（25℃、poise）	4300

実施例 3.

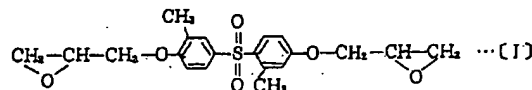
実施例2と同一の反応器に、下記構造を有する式〔I〕の化合物531.2部、

応用例 1.

実施例1で得た組成物1.63部、にトリメチロールプロパントリアクリレート3.47部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.5部、シアニングリン0.03部、モダフロー（モンサント社製のレベリング剤）0.1部、タルク3.0部、及びビルガキューアー551（チバ・ガイギー社製）光増感剤0.3部を加え50～80℃で均一に混合した後、三本ロール（陶井上製作所製）で十分に混練したものを、スクリーンにタテ20mm、ヨコ30mmのパターンをもつスクリーンを用いてスクリーン印刷法により、プリント配線板の銅箔上に印刷し、紫外線で硬化した所、塗膜の硬さが鉛筆硬度で4Hで密着性の良好な試料が得られた。この試料を溶融鉛中に10秒間ひたしたが印刷面の状態に、まったく異常がなく密着性も良好であった。

実施例 2.

攪拌機、温度調節装置、温度計、凝縮器を備えた1ℓ反応器に、下記構造を有する式〔I〕の化合物455.3部、

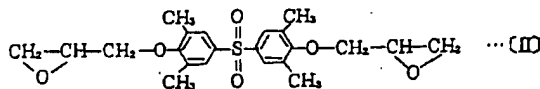


アクリル酸168.8部、p-メトキシフェノール0.5部、トリフェニルスチビン4部、2,2-ジメチルー3-ヒドロキシプロピル 2,2-ジメチルー3-ヒドロキシプロピオネートジアクリレート（日本化薬㈱製、Kaya Rad MANDA）300部を仕込んだ。この混合液の温度は8.5～9.0℃に保ちながら、酸価（mg KOH/g）が1以下になるまで反応を行った。反応混合物として式〔I〕で示した化合物のアクリル酸エステル化組成物の2,2-ジメチルー3-ヒドロキシプロピル 2,2-ジメチルー3-ヒドロキシプロピオネートジアクリレート希釈物1004.5部を得た。このものは、下記の性状を有する。

色 相（ガードナー）	7
酸 価（mg KOH/g）	1.9
粘 度（25℃、poise）	2900

実施例 4.

実施例 2 と同一の反応器に、下記構造を有する式〔II〕の化合物 4 5 6.8 部、



アクリル酸 1 4 3.2 部、p-メトキシフェノール 0.5 部、トリフェニルスチビン 4 部、トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬製、Kaya Rad TMPTA）3 5 0 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 0 部を仕込んだ。この混合液の温度は 8.5 ~ 9 0 °C に保ちながら酸価 (mgKOH/g) が 1 以下になるまで反応を行った。反応混合物として式〔II〕で示した化合物のアクリル酸エステル化組成物のトリメチロールプロパントリアクリレートと 2-ヒドロキシエチルメタクリレート希釈物 1 0 0 4.5 部を得た。このものは下記の性状を有する。

色 相 (ガードナー) 1 0

酸 価 (mgKOH/g) 0.4 6

テルアクリレート（日本化薬製、Kaya Rad R-5 6 1）1.3 部、シアニンググリーン 0.0 3 部、モダフロ（モンサント社製のレベリング剤）0.1 部、タルク 3.0 部及び 2-エチルアンスラキノン 0.2 7 部を加え、応用例 2 と同様に混練、印刷、硬化した所、塗膜の硬さが鉛筆硬度で 4 H で密着性の良好な試料が得られた。この試料を熔融鉛中に 1 0 秒間ひたしたが印刷面の状態にまったく異常がなく密着性も良好であった。

応用例 4.

実施例 4 で得た希釈物 2.8 部にトリメチロールプロパントリアクリレート 2.4 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.7 部、シアニンググリーン 0.0 3 部、モダフロ 0.1 部、タルク 2.7 部及び 2-エチルアンスラキノン 0.3 部を加え、応用例 2 と同様に混練、印刷、硬化した所、塗膜の硬さが鉛筆硬度で 3 H で密着性の良好な試料が得られた。この試料を熔融鉛中に 1 0 秒間ひたしたが印刷面の状態にまったく異常がなく密着性も良好であった。

粘 度 (25 °C, poise) 9 2 0

応用例 2.

実施例 2 で得た希釈物 2.7 部にトリメチロールプロパントリアクリレート 2.4 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.5 部、シアニンググリーン 0.0 3 部、モダフロ（モンサント社製のレベリング剤）0.1 部、タルク 2.9 7 部及びイルガキュアー 6 5 1（チバ・ガイギー社製、光増感剤）0.3 部を加え 5 0 ~ 8 0 °C で均一に混合した後、三本ロール（岡井上製作所製）で十分に混練したものを、スクリーンにタテ 2 0 mm、ヨコ 3 0 mm のパターンをもつスクリーンを用いてスクリーン印刷法により、プリント酸線板の銅箔上に印刷し、紫外線で硬化した所、塗膜の硬さが鉛筆硬度で 4 H で密着性の良好な試料が得られた。この試料を熔融鉛中に 1 0 秒間ひたしたが印刷面の状態にまったく異常がなく密着性も良好であった。

応用例 3.

実施例 3 で得た希釈物 2.8 部にトリメチロールプロパントリアクリレート 2.5 部、フェノキシエ